

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-107984

(43)Date of publication of application : 19.04.1994

(51)Int.Cl.

C09D 9/04

(21)Application number : 03-320011

(71)Applicant : YUSHIRO CHEM IND CO LTD  
TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 07.11.1991

(72)Inventor : IWATA SHIGEHIRO  
MUTO MASAKI  
TOMIHARI HIROMICHI

## (54) CLEANING AGENT FOR REMOVING PROTECTIVE COATING FILM

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject cleaning agent composed of a water-soluble amine, a specific alcohol, a metal sequestering agent, a specific surfactant and water, having high cleaning effect even on an aged protective coating film, free from ignition hazard and safe to human body.

CONSTITUTION: The objective cleaning agent contains (A) a water-soluble amine (preferably monoethanolamine, etc.), (B) at least one kind of an aromatic alcohol and a polyhydric alcohol derivative of the formula  $C_6H_5-R'-OH$  and  $C_6H_5-O-R'-OH$  ( $C_6H_5$  is phenyl;  $R'$  is methylene, ethylene, etc.) (preferably benzyl alcohol, etc.), (C) a metal sequestering agent (preferably ethylenediaminetetraacetic acid salt, etc.), (D) at least one kind of compound selected from anionic surfactant and nonionic surfactant and (E) water. The amounts of the components A, B, C and D are 3-30 pts.wt., 3-15 pts.wt., 1-10 pts.wt. and 0.1-5 pts.wt. based on 100 pts.wt. of the cleaning agent, respectively.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-107984

(43) 公開日 平成6年(1994)4月19日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 9 D 9/04

識別記号

P S U

庁内整理番号

7211-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平3-320011

(22) 出願日 平成3年(1991)11月7日

(71) 出願人 000115083

ユシロ化学工業株式会社

東京都大田区千鳥2丁目34番16号

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 岩田 重広

神奈川県高座郡寒川町田端1580番地 ユシ

ロ化学工業株式会社内

(72) 発明者 武藤 正樹

神奈川県高座郡寒川町田端1580番地 ユシ

ロ化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小島 清路

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 保護塗膜の除去用洗浄剤

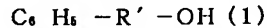
(57) 【要約】

【目的】 長期間経過した保護塗膜に対しても高洗浄性を維持しながら引火の危険性がなく、人体に対して安全で且つ廃水処理性にも問題がない保護塗膜の除去用洗浄剤を提供する。

【構成】 (a) 水溶性アミン、(b)  $C_6H_5-R'$  -OH、 $C_6H_5-O-R'-OH$  で表される芳香族アルコール等、(c) 金属イオン封鎖剤、(d) アニオン系界面活性剤又はノニオン系界面活性剤及び(e) 水からなり、本除去用洗浄剤の全体を100部とする場合、上記(a) 水溶性アミンの含有量が3~30部、上記(b) 芳香族アルコール及び多価アルコール誘導体の少なくとも一方の含有量が3~15部、上記(c) 金属イオン封鎖剤の含有量が1~10部、及び上記アニオン系界面活性剤及びノニオン系界面活性剤の少なくとも一種の含有量が0.1~5部であることを特徴とする保護塗膜の除去用洗浄剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 水溶性アミン、(b) 下記的一般式(1)で表される芳香族アルコール、下記的一般式(2)で表される芳香族アルコール及び多価アルコール\*



(但し、 $\text{C}_6\text{H}_5$  はフェニル基、 $\text{R}'$  はメチレン基、エチレン基又はプロピレン基を示す。)

本除去用洗浄剤の全体を100重量部とする場合、上記

(a) 水溶性アミンの含有量が3~30重量部、上記

(b) 芳香族アルコール及び多価アルコール誘導体の少なくとも一種の含有量が3~15重量部、上記(c) 金属イオン封鎖剤の含有量が1~10重量部、並びに上記アニオン系界面活性剤及びノニオン系界面活性剤の少なくとも一種の含有量が0.1~5重量部であることを特徴とする保護塗膜の除去用洗浄剤。

【請求項2】 上記水溶性アミンの一部がアンモニウム水、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、ケイ酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩及び炭酸塩から選ばれた一種又は二種以上のもので置換された請求項1記載の保護塗膜の除去用洗浄剤。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

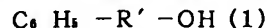
【産業上の利用分野】本発明は、保護塗膜の除去用洗浄剤(以下、単に「洗浄剤」という。)に関し、更に詳しく言えば、自動車等の大型車輛が長期間保管された後においても、車体表面の保護塗膜を容易に除去することができる洗浄剤に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車、オートバイ、農業用耕耘機等の大型車輛は、組み立て完成後の保管及び輸送中に外板塗装面を保護するため、水溶性アクリル樹脂等の水溶性樹脂系保護塗料(例えば、特公昭55-50517号公報に開示された保護用組成物)が塗布される。この保護塗料が形成した保護塗膜を除去するには、従来は洗浄剤として、加温した希アルカリ水溶液をスプレーするか又は塗布して保護塗膜を希アルカリ水溶液に溶解させて除去する方法が行われている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記洗浄剤を適用することができる時期は、組み立て完成後の車輛外板に保護塗料を塗布してから1~2週間程度経過した場合であり、それ以上経過すると保護塗膜を除去することができなくなる。自動車は完成された後2~3ヶ月屋外に保管され、輸出される自動車は海上輸送の期間を加えると、地域によっては6ヶ月以上も屋外に置かれる場合※



(但し、 $\text{C}_6\text{H}_5$  はフェニル基、 $\text{R}'$  はメチレン基、エチレン基又はプロピレン基を示す。)

本除去用洗浄剤の全体を100重量部(以下、単に「部」という。)とする場合、上記(a) 水溶性アミン

\*誘導体のうちの少なくとも一種、(c) 金属イオン封鎖剤、(d) アニオン系界面活性剤及びノニオン系界面活性剤のうちの少なくとも一種、並びに(e) 水からなり、



※が多い。このように長期間にわたって屋外に暴露された保護塗膜は、熱、紫外線、土砂又は水等の影響を受けて劣化し、アルカリ水での除去性は極端に低下する。このように除去性不良となった保護塗膜を除去する方法としては、例えば特公昭52-24926号公報に開示されたアルコール系のような有機溶剤系の塗料剥離剤で保護塗膜を拭き取り除去する方法がある。しかし、この有機溶剤系保護剥離剤では、少量の除去作業はできるが、大量の除去作業を行うには、工数及び/又は時間がかかりすぎて、非効率で不経済となる。更に、有機溶剤系塗料剥離剤を多量に使用する場合には、引火の危険性や人体に対する安全性の問題、また除去時に水洗を併用するため排水の処理問題がある。上記のように、保護塗膜の除去技術においては、長期間経過した保護塗膜に対しても高洗浄性を維持しながら引火の危険性がなく、人体に対して安全で且つ廃水処理性にも問題がない洗浄剤は見出されていないのが実状である。

【0004】本発明は、上記問題点を解消するものであり、換言すれば次のような性質を持つ洗浄剤を提供することを目的とする。

(1) 自動車等の外板保護塗料を塗布してから長期間経過した後でも高洗浄性を維持する。

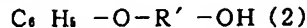
(2) 引火の危険性がない。

(3) 人体に対して安全である。

(4) 廃水処理性にも問題がない。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、保護塗料が長期間経過した後の塗料皮膜の劣化及び除去性に及ぼす洗浄剤組成について鋭意検討した結果、(a) 特定の水溶性アミン、(b) 特定のアルコール等、(c) 特定の金属イオン封鎖剤、及び(d) 特定の界面活性剤を含有する組成物が優れた洗浄性能を示すことを見出して、本発明を完成するに至ったのである。即ち、本第1発明の洗浄剤は、(a) 水溶性アミン、(b) 下記的一般式(1)で表される芳香族アルコール、(2)で表される芳香族アルコール及び多価アルコール誘導体のうちの少なくとも一種、(c) 金属イオン封鎖剤、(d) アニオン系界面活性剤及びノニオン系界面活性剤のうちの少なくとも一種及び(e) 水からなり、



の含有量が3~30部、上記(b) 芳香族アルコール及び多価アルコール誘導体の少なくとも一方の含有量が3~15部、上記(c) 金属イオン封鎖剤の含有量が1~10部、及び上記アニオン系界面活性剤及びノニオン系

界面活性剤の少なくとも一種の含有量が0.1～5部であることを特徴とする。

【0006】上記「水溶性アミン」としては、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパノール、モルホリン、アミノエチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン等を使用することができる。特にモノエタノールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパノールアミン、モルホリンが適当である。本発明の洗浄剤において、上記水溶性アミンの一部を、アンモニア水（特に濃アンモニア水）、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、ケイ酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩及び炭酸塩から選ばれる一種又は二種以上のもので置換することもできる。

【0007】上記一般式（1）若しくは（2）で表される「芳香族系アルコール」（ここでは、芳香族基を有するアルコールを広くいう。）又は「多価アルコール誘導体」としては、ベンジルアルコール、 $\beta$ -フェニルエチルアルコール、メチルフェニルカルビノール、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル等を使用することができる。特にベンジルアルコール、エチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテルが適当である。

【0008】上記「金属イオン封鎖剤」としては、エチレンジアミン四酢酸塩、縮合リン酸塩、ジヒドロキシエチルグリシン、グルコン酸及びその塩、クエン酸及びその塩、酒石酸及びその塩、ニトリロ三酢酸塩、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン-N, N', N'-トリアセテート、ジエチレントリアミンペンタ酢酸塩、トリエチレントラミン六酢酸塩、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸塩、ジヒドロキシエチルグリシン等を用いることができる。特に、エチレンジアミン四酢酸塩、ジエチレントリアミンペンタ酢酸塩、トリエチレントラミン六酢酸塩が好ましい。

【0009】上記「アニオン系界面活性剤」としては、硫酸エステル塩、ポリオキシエチレン硫酸エステル塩、ポリオキシプロピレン硫酸エステル塩、スルホン酸塩、ポリオキシエチレンスルホン酸塩、ポリオキシプロピレンスルホン酸塩、リン酸塩等を、上記「ノニオン系界面活性剤」としては、ポリオキシエチレン系、多価アルコール系、アルキロール系のものを用いることができる。

【0010】本発明の洗浄剤において、上記必須成分の含有量は下記の割合で満足な性能を発揮する。即ち、

（a）水溶性アミンの含有量は3～30部、（b）芳香族アルコール等の含有量は3～15部、（c）金属イオン封鎖剤の含有量は1～10部、（d）アニオン系界面

活性剤等の含有量は0.1～5部である。水溶性アミンの含有量が3部未満では、保護塗膜の除去性が悪くなり、30部を超えると塗装面に対して悪影響があるばかりでなく人体に対しても良くないからである。芳香族アルコール等の含有量が3部未満では、保護塗膜の優れた除去性能が得られず、15部を超えると引火性及び廃水処理性が問題となるからである。また、金属イオン封鎖剤の含有量が1部未満では保護塗膜の除去性に効果がなく、10部を超えると廃水処理性が問題となるからである。更に、上記界面活性剤は保護塗膜の水洗性を改善する作用をし、その含有量が5部を超えると、除去後の水洗性が得られずかえって廃水処理性が低下するからである。

【0011】本発明の洗浄剤は上記の各成分を必須とするが、必要に応じてエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコール誘導体、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール等のアルコール、ベンゾトリアゾール、メタケイ酸塩等の防食添加剤、シリコーンオイル系消泡剤、ポリエチレングリコール、グリセリン等の保湿剤、アルギン酸ナトリウム等の増粘剤等を任意成分として適宜使用することができる。

【0012】本発明の洗浄剤は、上記必須成分及び任意成分を常法により混合溶解することにより容易に製造することができる。また、本発明の洗浄剤を使用する場合には、水で2～20倍に希釈した希釈液を常温又は加温して、保護塗料の塗膜の上に塗布した後、水洗することによって保護塗料の塗膜を除去することができる。

【0013】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。尚、下記の実施例及び比較例の組成に関する数値は部を示す。表1及び表2に本発明の実施例及び比較例の各洗浄剤の組成を示す。尚、表1中の（注1）に示す界面活性剤液としては、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム液（濃度：30重量%）、（注2）に示す界面活性剤としては、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル（EO付加モル数：10モル）である。また、表2中、本発明範囲に含まれない数字等に\*印を付す。更に、この各実施例及び比較例の洗浄剤の性能を明らかにするため、性能試験を行った。試験項目及び条件を以下に記し、結果を表3及び表4に示す。

【0014】

【表1】

表 1

成 分	実 施 例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
モノエタノールアミン	20	15	10	20	10			5	14	15
2-アミノ-2-メチル -1-プロパノール						20	10			
水酸化カリウム			1		1		1	1		
炭酸カリウム		10		10			4			
ベンジルアルコール	6	6		6		6		6	6	6
プロピレングリコール モノフェニルエーテル			8		15		10			
エチレンジアミン 四酢酸ナトリウム	2	2	2	2	2	4	4	2	8	2
アニオン系界面活性剤液 (注1) (固形分)	9 (2.7)	6 (1.8)	10 (3.0)	10 (3.0)	7 (2.1)	10 (3.0)	2 (0.6)	1 (0.3)	9 (2.7)	15 (4.5)
ノニオン系界面活性剤 (注2)	1				1		0.5		1	
カプリル酸		3		1	1					
プロピレングリコール モノブチルエーテル				2		2				
水	62	58	69	49	63	58	68.5	87	62	62

【0015】

【表2】

表 2

成 分	比 較 例					
	1	2	3	4	5	6
モノエタノールアミン	20	20		10	*1	10
2-アミノ-2-メチル -1-プロパノール			20			
水酸化カリウム		1	1	1	1	1
炭酸カリウム					4	
ベンジルアルコール	8	8	*なし	*なし	8	*2
プロピレングリコール モノフェニルエーテル			*なし	*なし		
エチレンジアミン 四酢酸ナトリウム	*1	*なし	2	2	2	*なし
アニオン系界面活性剤液 (注1) (固形分)	9 (2.7)	2 (0.6)	7 (2.1)	5 (1.5)	10 (3.0)	10 (3.0)
ノニオン系界面活性剤 (注2)	1	1	1	1	1	1
カプリル酸		1		1		
プロピレングリコール モノブチルエーテル	2		10			
水	59.9	67	59	80	73	76

【0016】

【表3】

表 3

	実 施 例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
希釈倍率	10	10	10	15	10	10	10	5	10	10
耐塗料性 試験A 試験B	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ○	◎ ○	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎
耐部品塗料性	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	○
除去性 試験A 試験B	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	○ ○	◎ ◎	◎ ◎
除去作業性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
廃水処理性 透視度 COD (ppm)	30以上 180	30以上 160	30以上 160	30以上 180	30以上 180	30以上 190	30以上 180	30以上 170	30以上 180	30以上 180
臭気	○	○	○	○	○	△	△	○	○	○

【0017】

\* \* [表4]

表 4

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
希釈倍率	10	10	10	5	8	8
耐塗料性 試験A 試験B	○ ○	◎ ○	○ ○	○ ○	◎ ◎	◎ ○
耐部品塗料性	○	○	○	○	◎	○
除去性 試験A 試験B	◎ ×	◎ ×	◎ ×	◎ ×	×	△ ×
除去作業性	△	△	△	×	×	×
廃水処理性 透視度 COD (ppm)	30 180	30 180	30 180	30 180	30 160	30 160
臭気	○	○	△	○	○	○

## 【0018】①耐塗料性

〔試験A〕：洗浄剤の水希釈液に塗装板（100×300mm）の縦半分を浸漬し50℃で60分間保持し、水洗、風乾、次いで40℃の純水に240時間浸漬した後、塗装板を引き上げ、水洗、風乾して、浸漬部分と未浸漬部分の塗装表面状態を観察評価した。評価の表示は、◎：塗装面に何ら異状がない、○：浸漬面と未浸漬面との境界にわずかな色相差がある、×：塗装面に变色、膨れ、光沢低下、軟化等の塗膜欠陥が認められるを表す。尚、上記塗装板は、化成処理した鋼板に自動車工業で一般に使用される上塗り塗料である熱硬化性アクリルエナメル（黒色）を、乾燥膜厚が30～50μmの厚さになるように塗布し、140℃で30分間焼き付けした塗装板を使用した。

〔試験B〕：試験Aと同じ塗装板に、保護塗料を10～20μmの厚さとなるように塗布し、夏期に沖縄県で4ヶ月屋外暴露したものを、試験Aと同様にして試験した。尚、除去用洗浄剤に浸漬されない部分は、40℃のイソプロピルアルコール中に5分間浸漬して保護塗料を除去したものを評価の対象とした。尚、上記保護塗料は、水溶性アクリル系樹脂であって乾燥皮膜の耐水性が良いといわれる塗料、即ち下記のものを重ねさせた組成物を使用した。

（水溶性アクリル系樹脂保護塗料の配合割合）

ブチルメタクリレート：8.0部、メチルアクリレ

ト：5.0部、エチルアクリレート：4.0部、アクリル酸：3.0部、イソプロピルアルコール：3.4部、濃アンモニア水：1.0部、ラウリルメルカプタン：0.5部、酸性亜硫酸ナトリウム：0.1部、水：75.0部。

## 【0019】②耐部品用塗料性

ABS樹脂製の自動車部品に慣用的に塗装されるアクリルラッカー塗料（シルバーメタリック）を、ABS樹脂板に乾燥膜厚が10～20μmになるように塗布し60℃で30分間乾燥した試験板を耐塗料性試験Aと同様に試験した。

## ③除去性

〔試験A〕：耐塗料性試験Aと同じ塗装板に、耐塗料性試験Bで使った水溶性アクリル樹脂保護塗料を塗布し、80℃で24時間乾燥した塗装板を試験片とし、洗浄剤の水希釈液をスポンジに含有させ、保護塗料の皮膜表面を軽く5回こすり2分間放置した。次いで、水道水で水洗し風乾した後の塗料皮膜の除去状態を観察評価した。評価の表示は、◎：完全に保護塗料皮膜が除去される、○：わずかに一部保護塗料皮膜が残る、△：保護塗料皮膜が薄く相当に残る、×：保護塗料皮膜がほとんど除去できないを表す。

〔試験B〕：耐塗料性試験Bと同様に、夏期に沖縄県で4ヶ月屋外暴露した保護塗料を塗布した塗装板を試験片として除去性試験Aと同様に除去性試験を行った。

## 【0020】④除去作業性

濃紺メタリック塗装の1,800ccクラスの自動車に、耐塗料性試験Bで使用した水溶性アクリル樹脂系保護塗料を、乾燥膜厚が10~20 $\mu$ mとなるように塗布し、屋外に1ヶ月暴露した後、洗浄剤の水希釈液4リットルを均一に塗布し、2分後残った洗浄剤を含浸させたスポンジで保護塗料性皮膜表面をこすり、次いで水道水150リットルで水洗した。この除去作業に要した時間を調べ作業性を評価した。評価の基準は、◎：作業時間が20分以内で保護剤が完全に除去された、△：作業時間が30分以内で保護剤が一部除去出来なかった、×：作業時間が30分以上で保護剤の相当部分が残ったを表す。

## 【0021】⑤除去排水の廃水処理性

除去作業で発生した除去排水（希釈液洗浄剤+水洗水）を採取し、以下の手順で廃水処理を行い処理水の透視度及びCODを測定した。

（廃水処理の手順）

イ. pH調整：20%硫酸でpH=7に調整

ロ. 凝集剤の添加：硫酸バンド2,000ppm添加した。

ハ. pH調整：20%炭酸ナトリウムでpH：6~8に

調整した。

二. 凝集剤の添加：高分子凝集剤「ハイモロックAP107」を2ppm添加した。尚、透視度及びCODの測定は、JIS K0102-9及びJISK0102-17に準じた。

## ⑥臭気

除去作業中の洗浄剤の臭気を評価した。評価の表示は、○：臭気なし、△：臭気あり、×：臭気強く作業に問題ありを表す。

## 【0022】実施例の効果

表2に示すように、各比較例はいずれも、保護塗膜の除去性、除去作業性及び廃水処理性が悪く、また比較例2及び5を除いては耐塗料性が十分に良くない。一方、本実施例1~10においては、いずれもこれらの性能に優れ、大変バランスの優れたものである。

## 【0023】

【発明の効果】以上のように、本発明の保護塗料の塗膜除去用洗浄剤は、長期間経過した後の塗膜に対しても優れた洗浄性能を有するとともに、引火の危険性がなく、人体に対しても安全であり、廃水処理性も良く除去作業の効率化を図ることが可能となる。

フロントページの続き

(72)発明者 富張 弘道

神奈川県高座郡寒川町田端1580番地 ユシ  
ロ化学工業株式会社内